



JP2000012015

Biblio

**esp@cenet**

## NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP2000012015

Publication date: 2000-01-14

Inventor(s): YUN YAN; MARTIN WINTER; MARIO WAHITLER; BESENHARD JURGEN OTTO

Applicant(s):: BESENHARD JURGEN OTTO; MITSUBISHI CHEMICALS CORP

Requested Patent:  JP2000012015 (JP00012015)

Application

Number: JP19980162019 19980610

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M4/38 ; H01M4/02 ; H01M4/62 ; H01M10/40

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous secondary battery capable of exhibiting high capacity, small capacity drop accompanying the charging/discharging cycles, and capable of manufacturing in a simple process suitable for an industrial production.

**SOLUTION:** A negative electrode is prepared by bonding metal particles, capable of electrochemically absorbing and releasing alkali metal ions or alkali metal atoms, having an average particle size of 1  $\mu$ m or less, and a conductive material different from the metal particles, having an average particle size of 1  $\mu$ m or less to a current collector with a binder. The metal particles are particles of at least one metal selected from among the group comprising Al, Si, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Zn, Cd, Ag, Au, Pt, Pd, Mg, Na, and K.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12015

(P2000-12015A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 4/38  
4/02  
4/62  
10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/38  
4/02  
4/62  
10/40

テマコト<sup>®</sup>(参考)  
Z 5 H 0 0 3  
D 5 H 0 1 4  
Z 5 H 0 2 9  
Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平10-162019

(22)出願日

平成10年6月10日 (1998.6.10)

(71)出願人 597121245

ユルゲン、オットー、ベーゼンハルト  
JUERGEN OTTO BESENHARD

オーストリア国グラーツ、ツゼルタールガッセ、62

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(74)代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量を発現することができ、充放電に伴う容量の減少が小さく、工業的生産に適した簡便な方法で製造することができる非水系二次電池を提供すること。

【解決手段】 アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子を電気化学的に吸蔵および放出することができる平均粒径1μm以下の金属粒子、および前記金属粒子とは異なる平均粒径1μm以下の導電材を、接着材によって集電体上に付着させてなる電極を負極とする非水系二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子を電気化学的に吸収および放出することができる平均粒径1μm以下の金属粒子、および前記金属粒子とは異なる平均粒径1μm以下の導電材を、接着材によって集電体上に付着させてなる電極を負極とする非水系二次電池。

【請求項2】 前記金属粒子が、Al、Si、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Zn、Cd、Ag、Au、Pt、Pd、Mg、NaおよびKからなる群から選択される一種以上の金属粒子である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 前記金属粒子が、Al、Si、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Zn、Cd、Ag、Au、Pt、Pd、Mg、NaおよびKからなる群から選択される二種以上の金属からなる合金粒子である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項4】 前記金属粒子が、Sn、Sb、Ag、CuおよびAuからなる群から選択される二種以上の金属からなる合金粒子またはSn粒子である請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項5】 前記金属粒子が、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって形成した金属である請求項1～4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】 前記金属粒子が、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって形成した金属を酸または塩基で洗浄したものである請求項5に記載の非水系二次電池。

【請求項7】 前記接着材が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン(炭素数2～12)共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体からなる群から選択される一種以上の材料を含む請求項1～6のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項8】 前記導電材の平均粒径が1～1000nmの範囲内である請求項1～7のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項9】 前記導電材が、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって形成した金属である請求項8記載の非水系二次電池。

【請求項10】 前記導電材が、NiおよびCuからなる群から選択される一種以上の金属粒子である請求項8

または9記載の非水系二次電池。

【請求項11】 前記導電材が炭素材料で構成されている請求項8記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型、軽量の電気機器や電気自動車の電源として好適な、リチウム二次電池をはじめとする非水系二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型化に伴って、二次電池の容量を一段と大きくして電池の小型軽量化を図ることが望まれている。このため、ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池よりもエネルギー密度が高いリチウム二次電池が注目されている。リチウム二次電池は、現に小型ビデオカメラ、ノートパソコン、携帯電話等の携帯用電子通信機器などに使用されている。リチウム二次電池の負極材料として当初はリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちに負極に析出するデンドライト状のリチウムがセパレータを貫通して正極にまで達し、短絡による発火事故を起こす危険性があることが判明した。

【0003】このような安全上の問題に対処するためには、結晶化度が高い黒鉛を電極として使用することが提案されている(特開昭57-208079号公報)。この電極を使用すれば、充放電の際にリチウムイオンを黒鉛結晶に可逆的に吸収および放出すること(インターラーション/ディンターカレーション)ができるため、電極上に析出物が形成されることはない。しかしながら、黒鉛を電極として使用しても最大リチウム導入化合物であるLiC<sub>6</sub>の理論容量(372mAh/g)以上の容量を常温、常圧下で得ることは原理的に不可能である。それどころか、黒鉛材料は電解液に対する濡れ性が低いために、充放電初期のリチウム脱ドープ容量は350mAh/gにも達しないという実際上の問題もある。

【0004】そこで、高容量を発現できる負極材料として、リチウムとの合金化が可能な金属(Al、Siなど)を使用することが提案されている。しかしながら、これまでに提案された材料は、充放電に伴うリチウムの吸収と放出によって著しい体積変化が生じ、金属粒子間の接触抵抗が増加し、粉末状の金属粒子が集電体から剥がれ落ちるという問題がある。このため、充放電を繰り返すことによる容量の低下が著しく、事実上二次電池用の材料とすることには問題があった。このような容量低下の問題を解決するために、金属塩の水溶液中に集電体となる金属を挿入し、電解還元によって活物質となる金属粒子を集電体表面上に電析させることによって作製した電極を、リチウム二次電池の負極とすることが提案されている。しかしながら、この電極は大量に生産することが困難であり、工業的な実用性に欠けるという問題がある。また、導電材と混合することが困難であるという

問題もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち本発明は、充放電を行った場合に従来の黒鉛系電極材料よりも高容量を発現することができ、充放電に伴う容量の減少が従来の金属あるいは合金材料を用いた場合よりも小さい非水系二次電池を提供することを解決すべき課題とした。また本発明は、工業的生産に適した簡便な方法で製造することができる非水系二次電池を提供することも解決すべき課題とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題解決のため鋭意検討した結果、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の金属粒子および平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の導電材を結着材によって集電体上に付着させてなる電極を負極とする非水系二次電池が所期の効果を示すとともに優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子を電気化学的に吸収および放出することができる平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の金属粒子、および前記金属粒子とは異なる平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の導電材を、結着材によって集電体上に付着させてなる電極を負極とする非水系二次電池を提供するものである。

【0007】負極とする電極には、金属粒子として、Al、Si、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Zn、Cd、Ag、Au、Pt、Pd、Mg、Na および K からなる群から選択される一種以上の金属粒子、またはその群から選択される二種以上の金属からなる合金粒子を使用するのが好ましい。また本発明では、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって形成した金属を使用するのが特に好ましい。

【0008】また、負極とする電極に使用する導電材は、平均粒径が  $1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内であるのが好ましい。また、導電材には、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって形成した金属を使用するのが特に好ましい。具体的には、導電材として Ni および Cu からなる群から選択される一種以上の金属粒子や、炭素材料を使用することができる。

【0009】

【課題の実施の形態】以下において、本発明の非水系二次電池の実施形態について詳細に説明する。本発明の非水系二次電池は、平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の金属粒子および平均粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の導電材を結着材によって集電体上に付着させてなる負極を使用することを構成上の特徴とする。本発明で使用する金属粒子は、結着材によって集電体上に付着させたときにアルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子を電気化学的に吸収および放出することができるものである限り、その種類はとくに制限されない。本明細書において「アルカリ金属イオンまたはアル

カリ金属原子を電気化学的に吸収および放出することができる」とは、電池の電極として使用した場合に、アルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子を電極に可逆的に出し入れすることができることをいう。すなわち、インターラーションおよびデインターラーションを可逆的に行うことができることをいう。

【0010】負極に使用することができる金属として、具体的には Al、Si、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Zn、Cd、Ag、Au、Pt、Pd、Mg、Na、Kなどを例示することができる。またこれらの金属を構成元素とする合金を使用することもできる。好ましい金属粒子として、Sn、Sb、Ag、Cu および Au からなる群から選択される二種以上の金属からなる合金粒子と Sn 粒子を挙げることができる。合金粒子としては、Sn・Sb 合金、Sn・Ag 合金、Cu・Sb 合金、Au・Sb 合金を使用するのが好ましいが、これら以外の合金も好適に使用することができる。なお、本明細書でいう「合金」の中には金属間化合物も含まれる。

【0011】負極に使用する金属粒子は、一種の金属から構成されるものであってもよいし、二種以上の金属の混合物であってもよい。ただし、本発明で使用する金属粒子の平均粒径は  $1 \mu\text{m}$  以下でなければならない。平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  を越える金属粒子を使用すると、充放電サイクルを繰り返すことによる容量劣化が大きくなり電極としての有用性が損なわれる。使用する金属粒子の平均粒径は、 $1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内であるのが好ましく、 $10 \sim 500 \text{ nm}$  の範囲内であるのがより好ましく、 $30 \sim 400 \text{ nm}$  の範囲内であるのが最も好ましい。また、粒径分布もこれらの範囲内にあるものが好ましい。

【0012】負極に使用する金属粒子の製造方法は特に制限されない。最も好ましい製造方法は、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって金属を形成させ、これを適度な粒径に粉碎する後述の方法である。この製造方法を用いれば大量の金属粒子を簡便に作製することができ、しかもこの製造方法によって作製された金属粒子を利用すればより好ましい特性を有する電極を製造することができる。

【0013】この製造方法に使用する金属塩として、上記金属粒子を構成する金属のハロゲン化物、金属炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ヨウ素酸塩、ピロリン酸塩、リン酸塩、水酸化物、バナジン酸塩、クロム酸塩等 V I a 元素の酸化物塩などを用いることができる。これらは二種以上の金属からなる複合金属塩であってもよい。使用する金属塩は一種であっても二種以上の混合物であってもよい。この製造方法に使用する還元剤は金属塩を金属に還元する作用を有するものであれば特に制限されないが、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、亜ニチオン酸ナトリウムから選ばれる一種以上の還元剤を使用するのが好ましい。

【0014】還元反応は、室温浴、より好ましくは冰浴中で金属塩と還元剤を混合し攪拌することによって行う。反応温度は通常1～20℃の範囲内に設定し、2～5℃の範囲内に設定するのがより好ましい。反応後に、不活性ガス雰囲気下で精製、乾燥、解碎、或いは酸やアルカリ溶液による洗浄を経た後、乾燥することによって金属粒子を得ることができる。洗浄用の酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸およびトリクロロ酢酸などを用いることができる。また洗浄用のアルカリ溶液としては、アルカリ水酸化物の水溶液を使用することができる。

【0015】具体的には、例えば冰浴中に塩化錫と塩化アンチモンをクエン酸ナトリウム溶液中で攪拌し、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを添加して合金微粒子を析出させた後、窒素ガス下で濾過、水洗後、さらに塩酸で洗浄し、アルゴン雰囲気下で乾燥することによって金属粉体を得る。この金属粉体は凝集している場合があり、その場合は凝集を解す等の粉碎を行うのが好ましい。負極に使用する該金属粒子は、平均粒径が20～700nmの範囲内にあるのが好ましく、50～400nmの範囲内にあるのがより好ましい。

【0016】一方、負極に使用する導電材は、リチウムなどのアルカリ金属と化合しない材料で構成されており、平均粒径が1μm以下の粒子である。導電材の材料は金属であってもよいし、炭素材料などの非金属であってもよい。金属の例としてはCuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができ、非金属の例としては黒鉛、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0017】導電材の製造方法は特に制限されるものではないが、上記金属粒子の場合と同様に、金属塩の溶液に還元剤を添加することによって金属を形成させ、これを適度な粒径に粉碎する方法により調製するのが好ましい。この製造方法を用いれば大量の導電材を簡便に作製することができる。導電剤の平均粒径は、1～1000nmの範囲内であるのが好ましく、20～700nmの範囲内であるのがより好ましく、50～400nmの範囲内であるのが最も好ましい。また、粒径分布もこれらの範囲内にあるものであるのが好ましい。

【0018】負極に使用する結着材は、金属粒子と導電材を集電体上に付着させるために用いるものであり、電極形成時に使用する溶媒や電解液の溶媒に対して安定な材料の中から選択する。具体的には結着材として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子；スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物；スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびそ

の水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子；シジオタクチック1、2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン(炭素数2～12)共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子を例示することができる。

【0019】また、結着材として、特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフオスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-チロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせて使用してもよい。

【0020】本発明の非水系二次電池用の負極は、金属粒子、導電材および結着材を混合して集電体上に適用することによって作製する。金属粒子に対する導電材の混合割合は、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～15重量%である。導電材の混合割合を30重量%以下にすることによって単位体積あたりの電極の充放電容量を比較的高くすることができる。また、導電材の混合割合を0.1重量%以上にすることによって導電材同士の導電パスを電極内に十分に形成することができる。

【0021】金属粒子および導電材の合計量に対する結着材の混合割合は、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。結着材の混合割合を30重量%以下にすることによって、電極の内部抵抗をより好ましい範囲内に抑えることができる。また、結着材の混合割合を0.1重量%以上にすることによって、集電体と金属粒子に適度な結着性を持たせることができる。

【0022】金属粒子、導電材および結着材の混合方法は特に制限されない。結着材の物理的性質に応じて、混合時に溶媒を使用してもよい。使用する溶媒の種類と量は、結着材に対する溶解性、結着材の粘度、金属粒子および導電材の分散性などを考慮して適宜決定することができる。また、金属粒子と結着材のほかにさらに添加剤を混合しておいてもよい。混合物は、例えばスラリー状やペースト状にすることができる。

【0023】金属粒子、導電材および結着材の混合物は、当業者に公知の手段によって集電体上に適用する。混合物がスラリー状である場合は、例えばダイコーター

やドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、ローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、負極を作製することができる。

【0024】金属粒子、導電材および結着材の混合物を適用する集電体の形状は特に制限されず、負極の使用様等に応じて適宜決定することができる。例えば、円柱状、板状、コイル状の集電体を使用することができる。集電体の材質は、金属であっても炭素であっても構わない。本発明では、集電体として特にニッケル箔、アルミニウム箔、銅箔などの金属薄膜を使用するのが好ましい。中でも銅箔を使用するのがより好ましい。

【0025】集電体上に付着させた金属粒子、導電材および結着材の形態は特に制限されず、各種の形態をとることができる。例えば、金属粒子、導電材粒子および結着材粒子が均一または不均一に混合した形態、繊維状の結着材が金属粒子および導電材に絡み合った形態、結着材の層が金属粒子および導電材粒子の表面に付着した形態などをとることができる。また、金属粒子を結着材で付着させた集電体は、そのままロール成形、圧縮成形等により任意の電極形状に成形することができる。電極の形状は、製造する非水系二次電池の形状等に応じて適宜決定する。

【0026】このようにして作製した電極は、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオンを可逆的に吸蔵および放出することができるうえ、高容量で且つ充放電サイクルの繰り返しによる容量の低下も小さいという利点を有する。また、金属塩の溶液に還元剤を添加する上記製造方法によれば、容易に大量生産することができるという利点も有する。

【0027】この電極を負極として用いた非水系二次電池の構成および製法は、特に限定されず通常採用されている態様の中から適宜選択することができる。非水系二次電池は、少なくとも負極、正極および電解質を構成要素として含み、さらに必要に応じてセパレータ、ガスケット、封口板、セルケースなどを用いることができる。その製法は、例えばセル床板上に本発明の電極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池にすることができる。二次電池の形状は特に制限されず、筒型、角型、コイン型等にすることができる。

【0028】本発明の非水系二次電池に用いる正極材料は特に制限されず、従来から知られている二次電池の正極材料の中から適宜選択して使用することができる。具体的には、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ およびこれらの非定比化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Mo}$

$\text{S}_4$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{VO}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 等を用いることができる。

【0029】本発明の非水系二次電池にはアルカリ金属イオンまたは原子を吸蔵および放出することができる電極を負極として使用することから、電解液として水やアルコールなどの活性プロトンを有する化合物を使用することはできない。このため、本発明の非水系二次電池には、非水電解液または固体電解質を使用する。非水電解液を使用する場合には、電気伝導度が高い非プロトン性

10 有機溶媒を用いるのが好ましい。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 $1, 2$ -ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、 $2$ -メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、 $1, 3$ -ジオキソラン、エチレンスルフィド、ジメチルスルフィド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等を好ましい溶媒として挙げができる。非水電解液に用いる溶媒は、一種であっても、二種以上を混合したものであってもよい。

20 【0030】非水電解液を構成する電解質は、使用する溶媒において高解離度でイオン解離する化合物の中から選択するのが好ましい。具体的な電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等を例示することができる。電解質は一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。電解質の濃度は $0.5 \sim 2.0\text{M}$ 程度にするのが好ましい。

30 【0031】また、本発明の非水系二次電池には、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンの導電体である固体電解質を用いることもできる。例えば、過塩素酸リチウム-ポリエチレンオキシドなどの高分子固体電解質や、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}_i\text{S}_2$ などの無機固体電解質などを使用することができる。

40 【0032】本発明の二次電池を構成するセパレータは、正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレータは電解液に対して安定な材料の中から選択される。具体的には、ポリオレフィン系樹脂などの樹脂系多孔膜や上記ゲル状固体電解質などを用いることができる。

【0033】このようにして製造した本発明の非水系二次電池は、高容量であり且つ充放電を繰り返しても容量の減少が少ないという利点を有する。また、極めて簡便な方法で大量生産することができるため産業上の利用性も極めて高い。特に、小型ビデオカメラ、ノートパソコン、携帯電話などの携帯用電子通信機器や電気自動車の電源など小型軽量化が求められている分野に使用すれば

50 有用である。また、本発明の非水系二次電池は、エネル

ギー貯蔵の手段として有効に利用することもできる。例えば、夜間や週末などの余剰電力の貯蔵、太陽光発電エネルギーや風力発電エネルギーのように間欠的に生み出されるエネルギーの貯蔵に効果的に利用することができる。

#### 【0034】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。また、以下の実施例および比較例では半電池を作製して評価を行っているが、正極として上記の正極材を用いても同様の効果を期待することができる。

【0035】(実施例1) 塩化アンチモン(III) 1.3 g、塩化錫(II) 二水和物 4 g およびクエン酸ナトリウム二水和物 1.7 g を純水 400 ml に氷浴中 3 ℃ で溶解させた。これとは別に、水酸化ナトリウム 1.3 g および水素化ホウ素ナトリウム 1.7 g を純水 300 ml に氷浴中 3 ℃ で溶解させた。両液を氷浴中 3 ℃ で混合し、攪拌機により 3 時間激しく攪拌し、溶液が灰色を呈し、錫アンチモン金属の微粒子が生成してきたところで反応を停止した。得られた微粒子を窒素雰囲気下で濾過し、純水で水洗後、0.3 N 塩酸で洗浄した。さらに水およびアセトンで洗浄し、130 ℃ で 4 時間加熱真空乾燥した。放冷後、得られた粉体を軽く解碎し、粒径を 300 nm に整えた導電材を得た。X線回折を行った結果、この導電材は Ni であることが確認された。

【0036】塩化ニッケル六水和物 5 g を純水 350 ml に氷浴中 3 ℃ で溶解させた。これとは別に、濃アンモニア水 7 ml および水素化ホウ素ナトリウム 1.2 g を\*

\* 200 ml の純水に氷浴中 3 ℃ で溶解させた。両液を氷浴中で迅速に混合攪拌し、溶液が呈色し、ニッケル金属の微粒子が生成してきたところで反応を停止した。得られた微粒子を窒素雰囲気下で濾過し、純水で水洗後、

0.3 N 塩酸で洗浄した。さらに水およびアセトンで洗浄し、130 ℃ で 4 時間加熱真空乾燥した。放冷後、得られた粉体を軽く解碎し、粒径を 300 nm に整えた導電材を得た。X線回折を行った結果、この導電材は Ni であることが確認された。

10 【0037】Sn・Sb 合金からなる金属粒子 82 重量部に対し、Ni 導電材 10 重量部を混合し、これに、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の N-メチルピロリドン溶液を固形分換算で 8 重量部加えて攪拌し、スラリーを得た。このスラリーをステンレス箔上に塗布し、80 ℃ で予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径 20 mm の円盤状に打ち抜き、110 ℃ で減圧乾燥して電極とした。得られた電極に電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製した。電解液には、プロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを 1.0 mol / 1 で溶解させた溶液を用いた。

【0038】この方法により製造した 3 個のコイン型セルを用いて充放電試験を行った。充放電試験は、電流密度 0.3 mA / cm<sup>2</sup> で極間電位差が 0 V になるまでドープを行い、電流密度 0.3 mA / cm<sup>2</sup> で Li と活物質の極間電位差が 1.5 V になるまで脱ドープするサイクルを繰り返すことによって行った。初回、第 4 回目、第 50 回目の脱ドープ容量を測定して、以下の式で表わされるサイクル容量回復率を求めた。結果を表 1 に示す。

#### 【0039】

#### 【数 1】

$$\text{サイクル容量回復率 (\%)} = \frac{(\text{第n回目の脱ドープ容量})}{(\text{初回の脱ドープ容量})} \times 100$$

$$n = 4, 50$$

【0040】(比較例1) 実施例1のスラリー調製時に Ni 導電材を混合せず、Sn・Sb 合金からなる金属粒子 92 重量部に対し、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の N-メチルピロリドン溶液を固形分換算で 8 重量部加えて攪拌することによってスラリーを調製した。こ※

※れ以外は実施例1と同じ操作を施してコイン型セルを製造した。実施例1に記載される方法で第4回目および第50回目のサイクル容量回復率を測定した結果を表1に示す。

#### 【0041】

#### 【表1】

	実施例1	比較例1
第4回容量回復率	93%	89%
第50回容量回復率	95%	90%

【0042】(実施例2) 塩化錫(II) 二水和物 7 g、クエン酸ナトリウム二水和物 1.4 g を純水 500 ml に氷浴中 3 ℃ で溶解させた。これとは別に、水酸化ナトリ

ウム 2 g、水素化ホウ素ナトリウム 2.5 g を純水 400 ml に氷浴中で溶解させた。両液を氷浴中 3 ℃ で混合し、攪拌機により 3 時間激しく攪拌し、溶液が灰色を呈

し、Sn金属の微粒子が生成してきたところで反応を停止した。得られた微粒子は窒素雰囲気下で濾過し、純水で水洗後、0.3N塩酸で洗浄した。さらに水およびアセトンで洗浄し、130°Cで4時間加熱真空乾燥した。放冷後、得られた粉体を軽く解碎し、粒径を300nmに整えたSn金属粒子を得た。

【0043】得られたSn金属粒子82重量部に対して、実施例1の方法で作成したNi導電材10重量部混合し、これに、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチルピロリドン溶液を固形分換算で8重量部加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーをステンレス箔上に塗布し、80°Cで予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径20mmの円盤状に打ち抜き、110°Cで減圧乾燥して電極とした。得られた電極に電解\*

\*液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製した。電解液には、プロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1.0mol/1で溶解させた溶液を用いた。実施例1に記載される方法で第4回目および第50回目のサイクル容量回復率を測定した結果を表2に示す。

【0044】(比較例2)実施例2で使用した粒径300nmのSn金属粒子の代わりに粒径3μmのSn金属粒子を用いて、実施例2と同様の操作を行った。実施例1に記載される方法で第4回目および第50回目のサイクル容量回復率を測定した結果を表2に示す。

#### 【0045】

#### 【表2】

	実施例2	比較例2
第4回容量回復率	92%	23%
第50回容量回復率	95%	0%

#### 【0046】

【発明の効果】本発明の二次電池は、黒鉛の理論容量を上回る容量の発現が可能であり、且つ長期にわたり高効率でアルカリ金属イオンまたはアルカリ金属原子の吸蔵および放出を行うことができる。また、本発明の非水系※

※二次電池は、簡便な方法で大量に製造することが可能であり工業的生産に適している。したがって、本発明によれば高容量のリチウムイオン電池等を大量に提供することができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 ユン、ヤン

三重県津市一身田中野338-1 ライオン  
江戸橋301号

(72)発明者 マルチン、ウインター

オーストリア国ザイエルスベルグ、シュ  
タインガツセ、6

(72)発明者 マリオ、ヴァヒトナー

オーストリア国ロイペルスドルフ、ロイ  
ペルスドルフ、194

★(72)発明者 ユルゲン、オットー、ベーゼンハルト

オーストリア国グラーツ、ツゼルタール  
ガッセ、62

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA08 BA02 BA07 BB11

BB14 BB15 BC01 BD02

5H014 AA02 AA04 BB03 BB08 BB11

EE02 EE05 HH00

5H029 AJ03 AJ14 AK02 AK03 AK05

AL11 AM01 AM02 AM03 AM04

AM05 AM07 AM11 BJ03 CJ12

CJ14 CJ22 DJ07 DJ08 EJ01

EJ04 EJ12 EJ14 HJ05